ÜBER DIE DARSTELLUNG UND EINIGE UMWANDLUNGSPRODUKTE DER 1-AMIDOANTHRACHINON-2-CARBONSÄURE ODER PHTALOYLANTHRANILSÄURE

ooo

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT KUOCH

AUS OLTEN

BASEL 1910

Vereinigte Kunstanstalten und Buchdruckereien „Frobenius" A.-G.

ÜBER DIE DARSTELLUNG UND EINIGE UMWANDLUNGSPRODUKTE DER 1-AMIDOANTHRACHINON-2-CARBONSÄURE ODER PHTALOYLANTHRANILSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT KUOCH

AUS OLTEN

ACAD. UNIV. BAT. BIBL.

BASEL 1911

Vereinigte Kunstanstalten und Buchdruckereien „Frobenius“ A.-G.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Nietzki und Dr. Fichter.

Basel, den 7. Dezember 1910.

Aug. Hagenbach
Dekan.

SEINEN TEUREN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

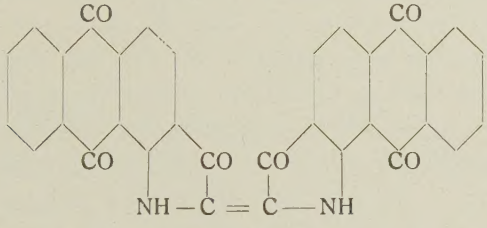
VOM VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde während des Winter-Semesters 1907/8 bis Sommer-Semester 1909 auf Anregung und unter Leitung des Herrn *Professor Dr. Rol. Scholl* an der k. k. Universität in Graz ausgeführt.

Ich bitte meinen hochverehrten Lehrer an dieser Stelle für das warme Interesse, welches er dieser Arbeit und mir selbst stets entgegenbrachte, meinen aufrichtigsten Dank entgegen zu nehmen.

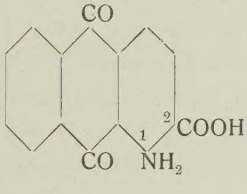
Ueber die Darstellung und einige Umwandlungsprodukte der 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure oder Phtaloylanthranilsäure.

Ein wichtiges Problem in der Antrachinonchemie ist die Darstellung des noch unbekannten Anthrachinonindigos.

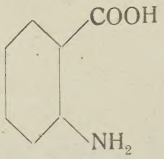


Anthrachinonindigo oder Diphtaloylindigo

der zugleich die Gruppierung des Indigos und des Anthrachinons enthält. Das gegebene Ausgangsmaterial für eine solche Synthese wäre die gleichfalls noch unbekannte 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure.

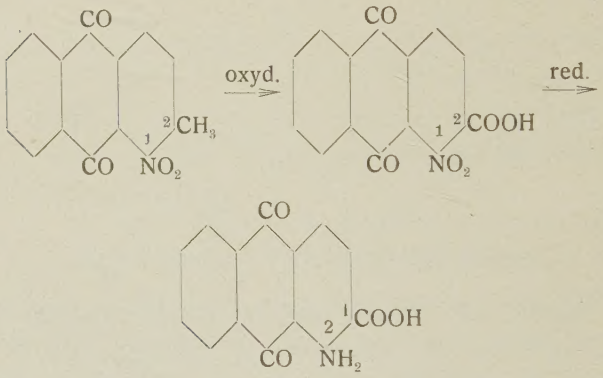


Die Bedeutung dieses Körpers ist leicht einzusehen, da er ja der Struktur nach eine grosse Analogie zur technisch wichtigen Anthranilsäure besitzt.



Anthranilsäure.

Der einfachste Weg zur Darstellung dieser Säure sollte von dem bekannten 1-Nitro-2-methylanthrachinon über dessen Oxydationsprodukt, die 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure führen.



Versuche, welche schon vor längerer Zeit im Laboratorium von *Prof. Scholl* durch *E. Terres* ausgeführt, aber noch nicht veröffentlicht worden sind, haben bei der Verwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel in der Tat zu der gewünschten Nitrocarbonsäure geführt. Die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe mittelst $(NH_4)_2S$ geht nach den Versuchen von *E. Terres* quantitativ vor sich. Leider betrugen die Ausbeuten an 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure im günstigsten Falle 10% der Theorie.

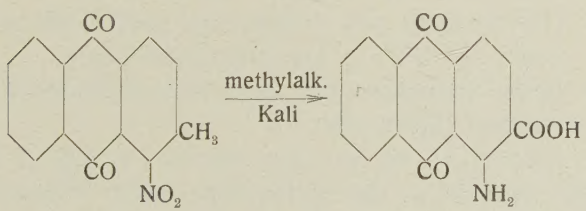
Ich selbst habe Versuche in dieser Richtung aus-

geführt, und zwar unter Verwendung von verd. Salpetersäure als Oxydationsmittel nach dem zur Darstellung von carboxylierten Anthrachinonen benutzten Verfahren von *Elbs*. (Journal für prakt. Chemie 41. p. 126.)

3 gr 1-Nitro-2-methylanthrachinon wurden zu dem Zwecke mit 20—25 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 im Bombenrohr 5—24 Stunden lang auf 200—230° erhitzt. Selbst im günstigsten Falle, bei 24-stündigem Erhitzen, konnte ich aber nur eine Ausbeute von 2—3% der Theorie erzielen, indem der weitaus grösste Teil in fernere Abbauprodukte verwandelt wurde. Da kam mir eine Beobachtung zu Hilfe, die vor einiger Zeit von *Prof. Scholl* gemacht, aber ihrem Inhalte nach noch nicht untersucht worden war.

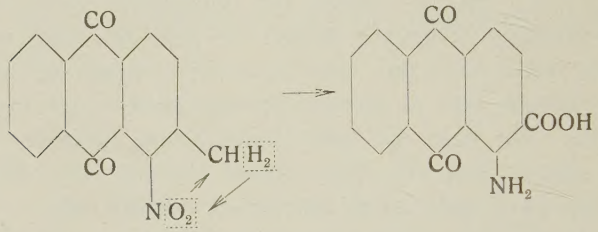
Erhitzt man 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit konz. methylalkoholischem Kali, so tritt eine am Dunkelwerden der Flüssigkeit erkennbare Reaktion ein.

Als ich diese Reaktion näher untersuchte, fand ich zu meiner freudigen Ueberraschung, dass ein namhafter Teil des Nitromethylanthrachinons in 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure verwandelt war. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Es findet hier eine intramolekulare Reaktion statt, d. h. eine Reaktion, die sich innerhalb des Moleküls abspielt. Durch das Erhitzen mit methylalkoholischem

Kali ist eine Verschiebung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome eingetreten. Die Sauerstoffatome der Nitrogruppe wandern zur Methylgruppe unter Bildung der Carboxylgruppe und die zwei freiwerdenden Wasserstoffatome bilden mit dem Stickstoff der Nitrogruppe die Amidogruppe. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



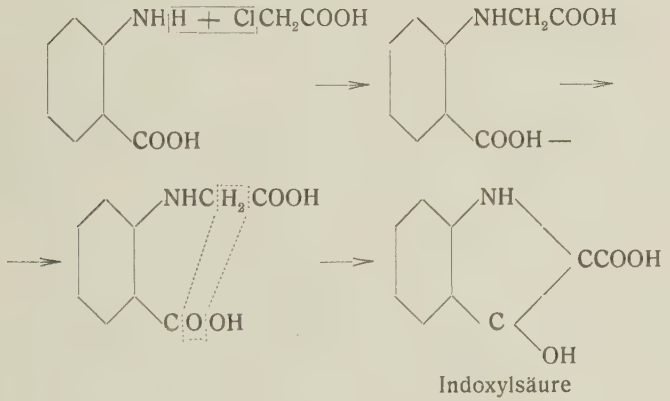
Aehnliche Reaktionen sind auch bekannt und in der Literatur angegeben.

1. Die Umwandlung von Nitrotoluol durch Erhitzen mit Alkalilauge in Anthranilsäure.
   Beilstein. Erg. B. II. S. 779.
2. Desgleichen der Nitrotoluolsulfosäure in Anthranilsulfosäure.
   Chem. Zentralblatt 1903 I. p. 371.
3. Umwandlung von 1-Nitrotoluol beim Erhitzen mit Brom auf 170° in Dibromanthranilsäure.
4. Beim Schmelzen von Amidotoluolsulfosäure mit Aetzkali findet nach
   Hayduck (Liebigs Annalen 172 p. 208) ausser dem Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff eine Oxydation des Methyls unter Freiwerden von Wasserstoff statt, wobei der freiwerdende Wasserstoff das Kaliumsulfat teilweise zu Sulfit reduziert. Bei Anwendung dieser Reaktion auf Nitrotoluolsulfosäure, wo-

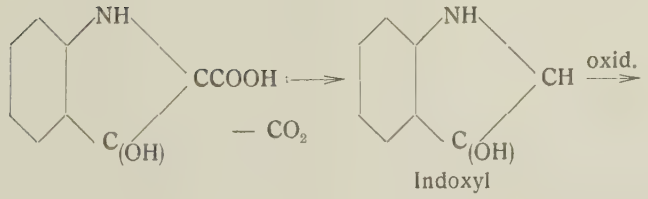
bei die freiwerdenden Wasserstoffatome zur Reduktion der Nitrogruppe verwendet werden könnten, tritt indessen keine Abspaltung der Sulfogruppe und keine Oxydation der Methylgruppe ein.

Die grosse Bedeutung der Anthranilsäure in der Indigosynthese nach *Heumann* ist bekannt. Es ist nun die Frage aufzuwerfen, ob es nicht möglich wäre, ähnlich der Bildung von Indigo aus Anthranilsäure, aus 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure durch Behandeln mit Monochloressigsäure und Verschmelzen mit KOH ein Indoxyl und daraus einen Anthrachinonindigo zu erhalten.

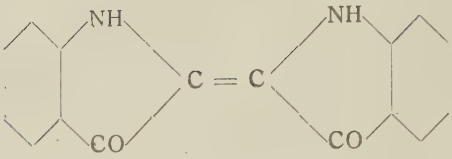
Die Synthese nach *Heumann* verläuft folgendermassen:



Indoxylsäure

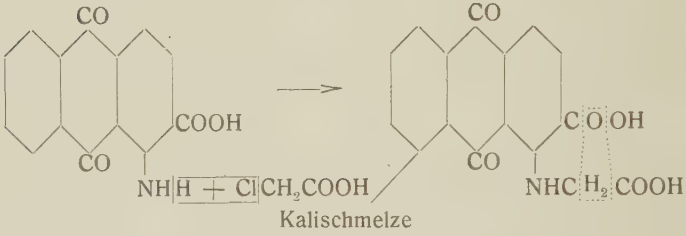


Indoxyl

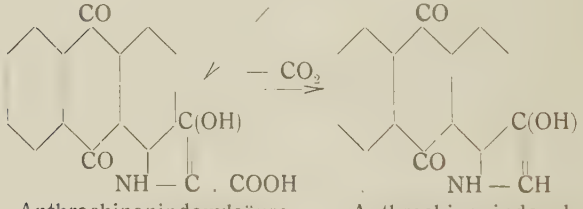


Indigo

Die Reaktion mit 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure würde ähnlich verlaufen:

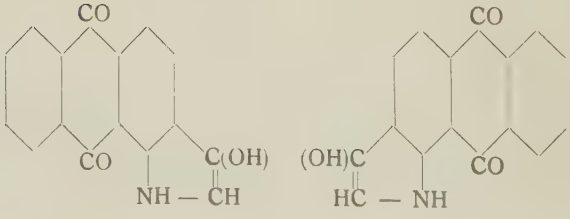


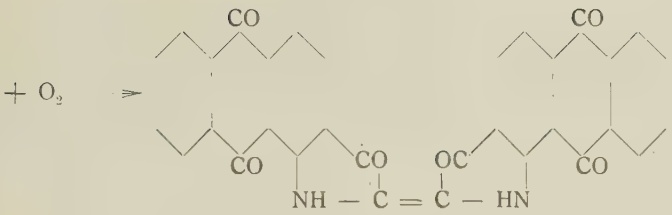
Kalischmelze



Anthrachinonindoxylsäure
Phtaloylindoxylsäure

Anthrachinonindoxyl
Phtaloylindoxyl

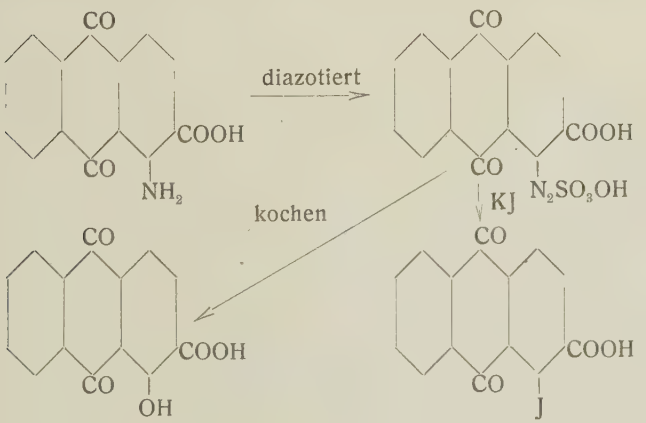




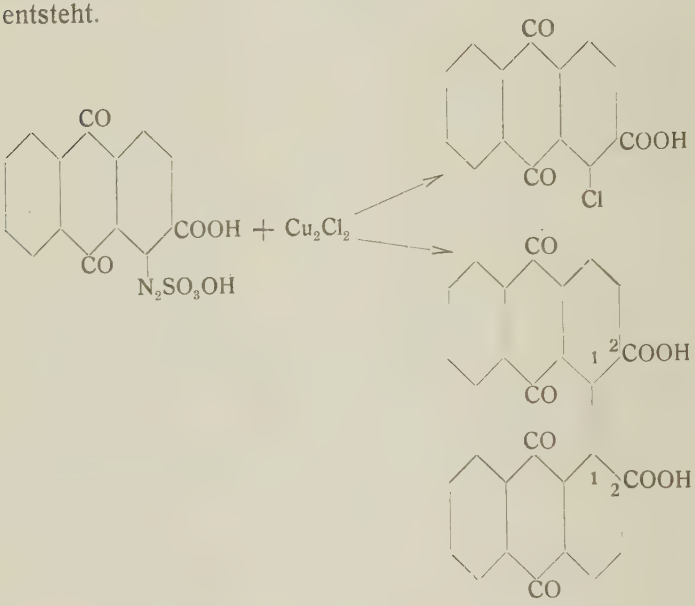
Anthrachinonindigo

Bis zur Synthese dieses hochmolekularen Indigoderivates ist allerdings noch ein weiter Schritt. Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschränkt sich auf die Darstellung und einige Derivate und Kondensationsprodukte der 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure. Um diese Säure genauer zu charakterisieren, habe ich sie diazotiert und aus dem Diazoniumsalze verschiedene Derivate derselben dargestellt.

Nach der allgemeinen Herstellung von Phenolen aus Diazoniumkörpern bin ich zu der 1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure, ferner durch Ersatz des Diazoniumrestes durch Jod zu der 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure gelangt.



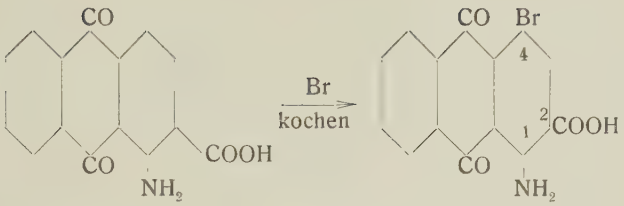
1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaktion in reiner Form zu bekommen, ist misslungen, da durch Einwirkung des Diazoniumsalzes auf konz. Cu_2Cl_2-lösung neben dem erwähnten Körper auch 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure entsteht.



Die beiden konnten voneinander nicht getrennt werden, selbst nicht durch verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze.

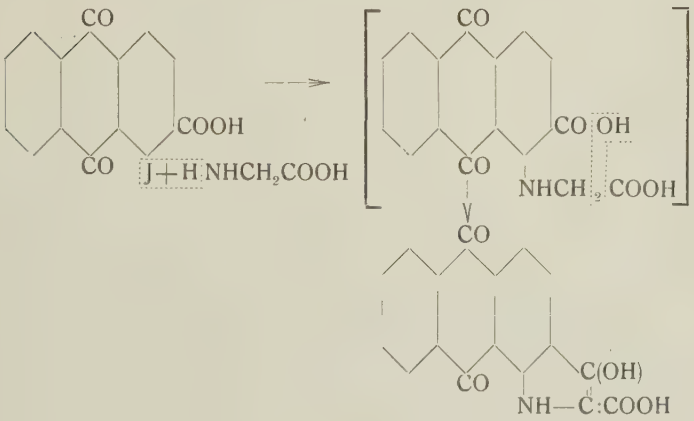
1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure ist dann auf dem von Mansfeld, Dissertation, Karlsruhe 1907 beschriebenen Wege durch Verschmelzen von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Kupferpulver erhalten worden.

Dagegen habe ich durch Kochen von 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure mit Brom ein Monobromderivat erhalten.



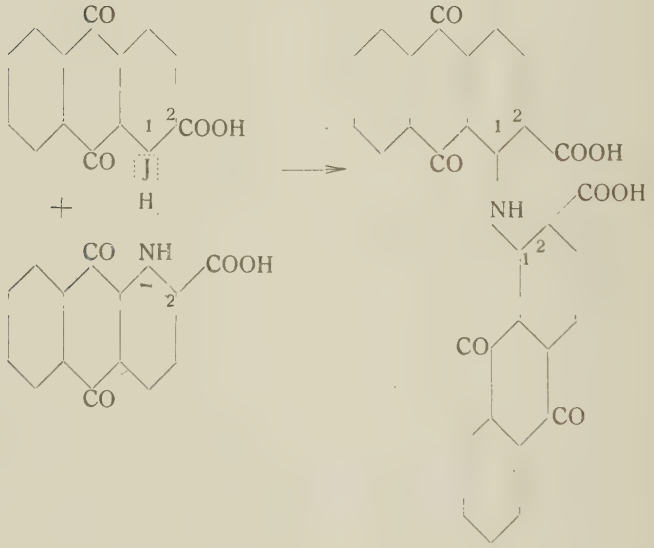
Wie die späteren Versuche zeigen, ist die 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure deshalb von Wichtigkeit, weil sie sich als gutes Ausgangsprodukt zur Herstellung von Anthrachinonindoxylsäure erwiesen hat, besonders da die Kondensation von 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure mit Monochloressigsäure sehr langsam vor sich geht und trotz zahlreichen Versuchen zu keinem reinen Körper führen wollte.

Erhitzt man nämlich 1-Jodanthrachinon, 2-carbonsäure mit Glykokoll, so kommt man, indem die Reaktion unter intramolekularer Wasserabspaltung gleich über die erste Phase hinausgeht, zu dem gewünschten Körper:

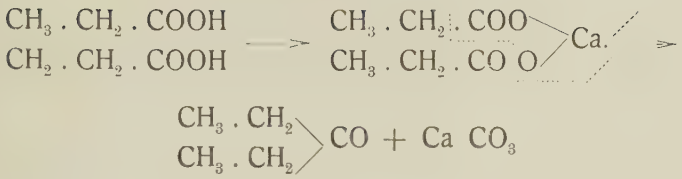


Die Umwandlung dieser Verbindung in Anthrachinonindigo, worüber ich zahlreiche Versuche angestellt habe, ist noch nicht geglückt. Die Carboxylgruppe lässt sich zwar abspalten (mittelst Natronkalk), aber erst bei sehr hoher Temperatur.

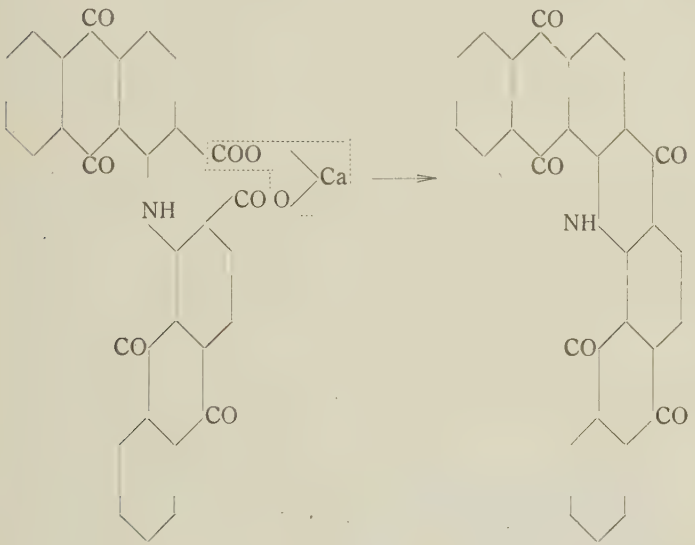
Da das Jodatom in der 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure sehr lose gebunden ist und daher leicht mit anderen Körpern reagiert, hoffte ich ferner, durch Kondensation von Jodcarbonsäure mit Amidocarbonsäure zu folgenden interessanten Körpern zu gelangen.



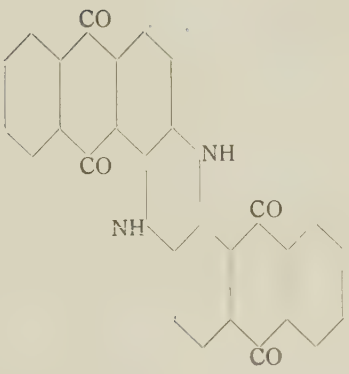
Die Dicarbonsäure, in ihr Calziumsalz übergeführt, sollte, nach der allgemeinen Methode zur Herstellung von Ketonen aus Carbonsäuren



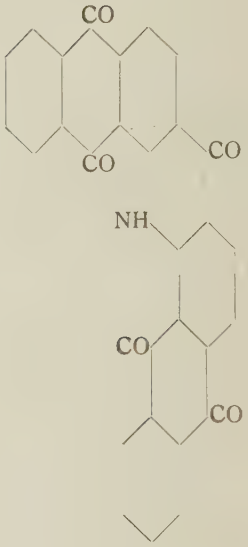
folgenden Körper geben:



Dieser Körper wäre deshalb interessant, weil seine Konstitution derjenigen des Indanthrens ähnelt, nur dass die angulare Angliederung des einen Antrachinonkernes eine andere ist.



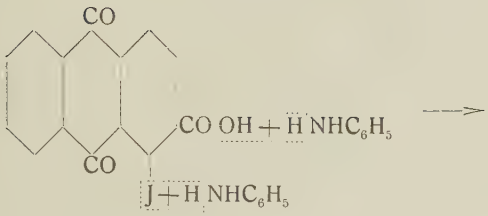
Indanthren.

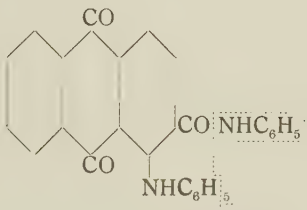


Allerdings bin ich nicht zu diesem hochmolekularen Körper gelangt, sondern ich habe nur die Dicarbonsäure und ihr Calziumsalz hergestellt und beschrieben.

Ferner habe ich die 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Anilin u. p. Toluidin kondensiert. Die erhaltenen primären Einwirkungsprodukte erwiesen sich als 1-Anilido (bezw. Toluido)-2-carbonsäureanilide (bezw. Toluidide) und gingen merkwürdigerweise beim Verseifen der Säureamidgruppe sofort unter Orthokondensation in Acridonderivate über.

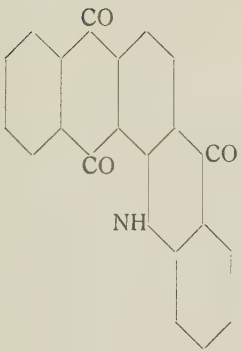
I



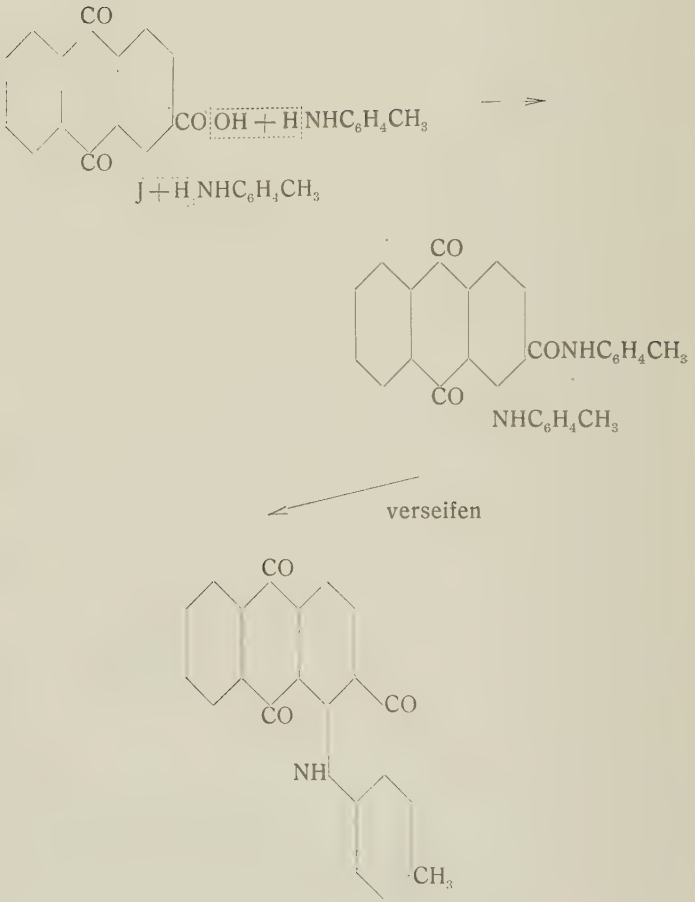


verseifen

Phtaloylacridon.



II



Die Produkte dieser ausserordentlich glatt verlaufenden Acridonsynthese sind leider keine Küpenfarbstoffe, da beim Reduzieren mit alkalischer Hydrosulfitlösung unlösliche Natriumsalze entstehen.

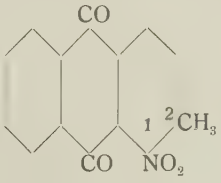
Experimenteller Teil.

Das Ausgangsprodukt, das 1-Nitro-2-methylanthrachinon wurde als Rohprodukt von der B. A. S. F. bezogen. Als gutes Lösungsmittel hat sich Eisessig erwiesen. Die Verunreinigungen lösen sich nämlich leicht in wenig Eisessig und konnten so entfernt werden. Der sich schwerer lösende Teil wurde mit viel Eisessig gekocht, bis alles in Lösung gegangen war, und das beim Erkalten auskristallisierte Produkt abfiltriert und noch einmal aus Eisessig umkristallisiert. Angewandt wurden 100 gr Rohprodukt vom Schmelzpunkte 252—256°. Gewonnen wurde 40 gr reines Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkte 268—272° C.

Einwirkung von aethylalkoholischem Kali auf 1-Nitro-2-methylanthrachinon.

Nitromethylanthrachinon wird beim Eindampfen mit aethylalkoholischem Kali bis zum Siedepunkt 180 bis 200° C in einen Farbstoff verwandelt, der ungebeizte Baumwolle aus brauner Küpe braun anfärbt. Die Farbe wird an der Luft nur wenig verändert.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 1-Nitro-2-methylanthrachinon.



1 gr Nitromethylanthrachinon und 20 gr 10%-iges methylalkoholisches Kali wurden ¼ Stunde unter dem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, durch die mit Wasser verdünnte rote, 70° C warme Flüssigkeit 10 Minuten lang Luft hindurchgeleitet, um die durch reduzierende Nebenwirkung des methylalkoholischen Kalis etwa entstandenen Anthrahydrochinonkörper wieder in Anthrachinonkörper zu verwandeln. Hierauf wurde heiss mit Eisessig deutlich angesäuert, abgekühlt und filtriert. Der Filtrierrückstand mit Wasser gut ausgewaschen, wird mit verdünntem Ammoniak erschöpfend ausgekocht, um die gebildete Carbonsäure als Ammoniumsalz in Lösung zu bringen, und abfiltriert. Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, erhält man die freie 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure. Dieselbe wurde bei 100° C getrocknet. Die Ausbeute betrug 15% der Theorie. Da bei dem vorstehenden Versuche festgestellt werden konnte, dass das 10%-ige methylalkoholische Kali nur sehr langsam auf das Nitromethylanthrachinon einwirkte, wodurch jedenfalls auch die geringe Ausbeute an Carbonsäure bedingt war, wurde für die folgenden Versuche zunächst festgestellt, in welcher Konzentration das methylalkoholische Kali anzuwenden ist, um bei Wasserbadtemperatur sofort unter Dunkelfärbung mit dem Nitromethylkörper in Reaktion zu treten.

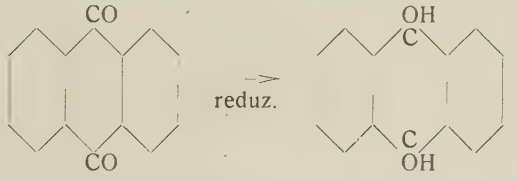
Kölbchen + Inhalt	= 70 gr
Kölbchen nach dem Verdampfen bis zur eintretenden Dunkelfarbe	= 61,4 gr
Alkoholverlust	= 8,6 gr

Angewandt waren 20 gr 16,6%-iges methylalkoholisches Kali, enthaltend ca. 3,32 gr KOH. Nach dem

Eindampfen sind vorhanden 20 — 8,6 = 11,4 gr methylalkoholisches Kali, enthaltend ca. 3,32 KOH, das entspricht einer Konzentration von etwa 29%.

Die methylalkoholische Lösung muss also 30%-ig sein, damit sie beim Erwärmen sofort auf das Nitromethylanthrachinon wirkt.

10 gr 1-Nitro-2-methylantrachinon wurden mit 200 gr 30%-igem methylalkoholischem Kali im Oelbade am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald die Mischung zum Sieden kommt, schlägt die hellgelbe Farbe derselben in eine intensiv tief dunkelbraune um. Nachdem die Mischung häufig umgeschüttelt worden war, damit nicht unverändertes Nitromethylanthrachinon an den Wandungen des Kolbens anklebt, wurde die Lösung mit der doppelten Menge warmen Wassers verdünnt. In diese heisse Flüssigkeit wurde dann ein lebhafter Luftstrom hindurchgesaugt, wiederum, damit sich die etwa beim Prozess gebildeten OH-Gruppen durch den Luftsauerstoff wieder in die CO-Gruppen des Anthrachinons verwandeln sollten.



Anthrachinon. Anthrahydrochinon.

Nachdem ich die Flüssigkeit samt Niederschlag heiss mit verdünnter Salzsäure angesäuert hatte, wurde der gesamte dunkle Niederschlag abgenutscht und gut ausgewaschen. Dieser Rückstand enthält neben unverändertem Nitromethylanthrachinon die 1-Amidoanthra-

chinon-2-carbonsäure nebst einem in Ammoniak und Soda unlöslichen Produkte. Das Ammonium- und Natronsalz der Amidoanthrachinoncarbonsäure ist wasserlöslich. Deshalb wurde der Filterrückstand mit verdünntem Ammoniak mehrere Male ausgekocht, das überschüssige abgedampft, da sich das Ammoniumsalz der Amidocarbonsäure im überschüssigen Ammoniak schwer löst, und filtriert. Das Behandeln des Rohproduktes wiederholt man, bis keine Säure mehr gelöst wird, was an der roten Farbe des gelösten Ammoniumsalzes zu sehen ist. Mit Soda kann man natürlich die Amidocarbonsäure auch in Lösung bringen.

Das Filtrat, das also die Säure als Ammoniumsalz oder Natriumsalz gelöst enthält, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf die freie Amidoanthrachinoncarbonsäure als voluminöse Masse ausfällt.

Durch das Lösen dieser Säure mit verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ist dieselbe stark verunreinigt mit Ammoniumchlorid. Durch Auswaschen des sehr voluminösen kolloidalen Niederschlages ist das Ammoniumchlorid schwer zu entfernen, da er sich schwer filtrieren lässt. Der Niederschlag der Amidoanthrachinoncarbonsäure wurde daher, um ihn in leicht auswaschbare Form zu bringen, auf einem Tonteller abgepresst und bei 100° getrocknet. Dann wurde er mit heissem Wasser aufgekocht, filtriert und gut nachgewaschen, wobei das Ammoniumchlorid leicht entfernt werden konnte. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 30% der Theorie. Die nächste Aufgabe war, die Säure in den kristallisierten Zustand überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine genaue Löslichkeitstabelle aufgestellt.

Ausbeute an reiner Substanz = 7—8% der Theorie. Schmelzpunkt der Säure liegt bei 281—284°.

Löslichkeitstabelle der Amidosäure.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	schwer löslich	schwer löslich	
Methylalkohol	„ „	„ „	
Aethylalkohol	„ „	„ „	
Azeton	„ „	„ „	
Chloroform	„ „	„ „	
Benzol	„ „	„ „	fluoresziert schwach
Ligroin	unlöslich	unlöslich	
Eisessig	mittel	löslich	kristallisiert in drusenförmigen Kristallchen
Xylol	„	leicht	in nadelförmigen Kristallen
Nitrobenzol	„	„	kristallisiert nichts
Anilin	„	„	kristallisiert nichts
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	schwer löslich	löslich	mit schwarzbr. Farbe
NadH	„ „	leicht	mit tiefroter Farbe
NH_3	„ „	„	
Na_2CO_3	„ „	„	

Als Lösungsmittel eignen sich Eisessig und Xylol. Xylol ist aber dem ersteren vorzuziehen, da die Verluste nicht so gross sind. Die Säure löst sich erst nach längerem Kochen in 16 Teilen Xylol vollständig. Nach dem 3. und 4. Umkristallisieren nimmt die Säure eine schöne rote Färbung an.

Die Verbrennung dieser aus Xylol umkristallisierten, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrockneten Amidoanthrachinoncarbonsäure hat aber zunächst immer zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben. Dies er-

klärt sich daraus, dass die Anthrachinongruppe schwere Kohlenwasserstoffe gerne festhält und sie erst bei längerem Erhitzen wieder abgibt. Es empfiehlt sich also, um eine analysenreine Säure zu bekommen, dieselbe bei 160 und 170° C zu trocknen. Durch Kristallisation aus Eisessig erhält man auch analysenreines Material, nur sind dann die Verluste viel grösser.

Es wurden folgende Analysenwerte der Amidoanthrachinoncarbonsäure erhalten, die bei 160° zur Gewichtskonstanz getrocknet und aus Eisessig zweimal umkristallisiert wurde.

I. 0,1274 gr Substanz; 0,3161 gr CO_2; 0,0418 gr H_2O
II. 0,1124 gr „ ; 0,2783 gr CO_2; 0,0359 gr H_2O

Gefunden I. C = 67,68%; H = 3,67%
II. C = 67,54%; H = 3,50%

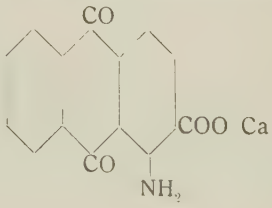
Berechnet auf: $C_{15}H_9O_4N$ = 267
C = 67,4%; H = 3,3%

0,1104 gr Substanz; 5,2 ccm N (20° 738 mm)

Gefunden: N = 5,05%
Berechnet auf: $C_{15}H_9O_4N$ = 267
N = 5,2%.

Die Säure färbt ungebeizte Baumwolle aus brauner Hydrosulfit-Küpe rotbraun, welche Farbe an der Luft nur wenig verändert wird.

Calziumsalz der Amidocarbonsäure.



Die 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure wurde in Ammoniak gelöst und die schöne tiefrote Lösung mit Calziumchlorid vorsichtig gefällt und zwar so lange, bis kein Niederschlag mehr entstand, dann gelinde erwärmt, filtriert, gut ausgewaschen und bei 150° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

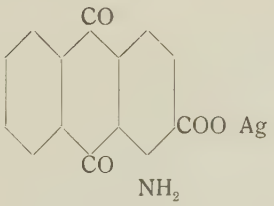
I. 0,1367 gr Substanz: 0,0130 gr CaO
II. 0,1425 gr „ 0,014 gr „

Gefunden: I. Ca = 6,78%
II. Ca = 6,68%

Berechnet auf: $C_{30}H_{16}O_8N_2Ca$
Ca = 6,99%.

Das Ca-Salz löst sich bei längerem Kochen in viel Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in dunkelroten Kriställchen wieder aus.

Silbersalz der 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure.



1 gr 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure wurde mit Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak abgedampft. Beim Ausfällen des Silbersalzes mit Silbernitrat aus der schwach ammoniakalischen Lösung wird von dem sehr voluminösen Niederschlag des Silbersalzes ein Teil des löslichen Ammoniaksalzes mit

gerissen und von dem Silbersalz festgehalten, was eine fehlerhafte Analyse zur Folge hatte. Es ist empfehlenswert, die Lösung des Silbersalzes zu erwärmen und die Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise in die erstere hineinfliessen zu lassen, so dass immer ein Ueberschuss an Silbernitrat vorhanden ist. Die Silberbestimmungen haben dann auch immer richtige Resultate geliefert.

I. 0,1030 gr Substanz; 0,0298 gr Ag
II. 0,1372 gr „ ; 0,0395 gr Ag

Gefunden: I. Ag = 28,93%
II. Ag = 28,79%

Berechnet auf: $C_{15}H_8O_4N$ Ag = 374
Ag = 28,68%

Azetylieren der Amidoanthrachinoncarbonsäure mit Essigsäureanhydrid.

5 gr Amidocarbonsäure wurden mit 10 gr Essigsäureanhydrid versetzt und 12 Stunden lang am Rückflusskühler lebhaft zum Sieden erhitzt, der entstandene Niederschlag siedend heiss abfiltriert und mit Eisessig gut ausgewaschen und getrocknet.

Löslichkeitsverhältnisse des Azetylkörpers.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Xylol	mittel	leicht	kristallisiert
Eisessig	„	„	„
Aethylalkohol	unlöslich	mittel	kristallisiert nicht

Als Lösungsmittel wurde Xylol angewandt und drusenförmige mikroskopische Kristalle erhalten. Ich

habe von diesem Körper nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Schmelzpunkt 275—277°.

0,0877 gr Substanz; 3,6 ccm N (22° 726 mm)

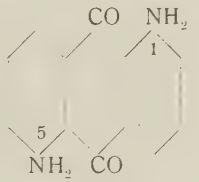
Gefunden: N = 4,32%

Berechnet auf: $C_{17}H_{11}O_5N$ = 309

N = 4,53%.

4-Brom-1-amidoanthrachinon-2-carbonsäure.

Scholl und Berblinger Ber. 37., IV., p. 4180 haben Bromierungen von Amidokörpern der Anthrachinonreihe ausgeführt. Als Ausgangsprodukt wählten sie unter anderem 1-5-Diamidoanthrachinon.



Trockenes Brom im Ueberschuss wirkt auf den Diamidokörper bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines bromreichen Produktes ein, welches, abgesehen von dem in Salzform gebundenen und absorbierten Bromwasserstoff zwei Bromatome im Kern, die übrigen in fester Form oder in loser Bindung am Stickstoff enthält. Trägt man dasselbe in Bisulfitlösung ein, so wird das ausserhalb des Kernes befindliche Brom vollständig herausgenommen, und es bleibt Dibromdiamidoanthrachinon zurück.

Wird das Produkt dagegen in Wasser eingetragen, dann wirken die ausserhalb stehenden Bromatome sub-

stituierend auf den Kern und es entsteht als Hauptprodukt das gegen Bisulfit widerstandsfähige Tetrabromdiamidoanthrachinon. Dieses bildet sich sofort, wenn man die Bromierung von Anfang an in Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder in siedenden Eisessig vor sich gehen lässt.

Ich habe nun Brom auf 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure einwirken lassen und gefunden, dass es bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säure nur schwach einwirkt. Die Carboxylgruppe wirkt hindernd auf den Verlauf der Reaktion. Die Umsetzung in das Bromderivat verläuft nicht quantitativ und das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von bromierter und unveränderter 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure.

Dagegen bekommt man das Bromderivat rein, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Auch ist es vorteilhaft, die 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure nicht im Wasser zu suspendieren, sondern in Eisessig mit Brom zur Reaktion kommen zu lassen.

1 gr Amidoanthrachinon-2-carbonsäure wurde in Eisessig gelöst und in die Lösung Brom im Ueberschuss, ungefähr 3—4 ccm, hinzugegeben. Das Ganze erhitzte ich am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang. Ist nicht zuviel Eisessig als Lösungsmittel angewandt worden, so fällt die gebildete 4-Brom-1-amidoanthrachinon-2-carbonsäure beim Erkalten kristallinisch aus. Andernfalls kann man sie mit Wasser aus dem Eisessig ausfällen.

Obwohl nicht anzunehmen war, dass sich ein Bromderivat gebildet habe, welches Brom am Sticktoff enthält, wie es bei 1-5-Diamidoanthrachinon der Fall ist, so wurde dennoch zur Vorsicht das Reaktionsprodukt in Bisulfitlösung eingetragen, ausgewaschen und getrocknet.

Löslichkeitsverhältnisse des Bromderivates.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	schwer löslich	schwer löslich	
Methylalkohol	„ „	„ „	
Aethylalkohol	„ „	„ „	
Azeton	„ „	„ „	
Chloroform	ziemlich löslich	ziemlich löslich	
Ligroin	unlöslich	unlöslich	
Benzol	schwer löslich	schwer löslich	
Xylol	leicht löslich	leicht löslich	
Toluol	„ „	„ „	
Eisessig	„ „	„ „	
Nitrobenzol	„ „	„ „	kristallisiert in hellroten Kristallen
Anilin	„ „	„ „	dunkelrot
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	ziemlich löslich	leicht löslich	Farbe dunkelrotbr.
NaOH	„ „	„ „	tiefrot
NH_3	„ „	„ „	„
Na_2CO_3	„ „	„ „	„

Der Schmelzpunkt liegt bei 296—298°. Der Körper gibt mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine rotbraune Küpe, welche die Faser schwach schmutzigbraun anfärbt.

Die 4-Brom-1-amidoanthrachinon-2-carbonsäure kristallisiert aus Xylol und Eisessig in schönen, hellroten Kristallchen.

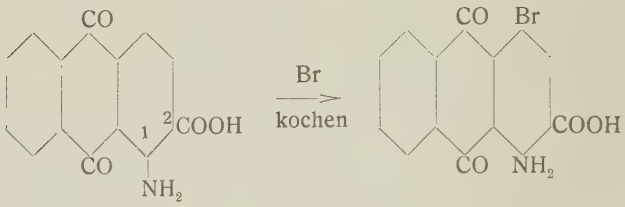
Aus Xylol umkristallisiert und bei 120° getrocknet, liefert die Verbindung folgende Analysenresultate:

I. 0,1061 gr Substanz; 0,0583 gr AgBr
II. 0,1138 gr Substanz; 0,0623 gr AgBr

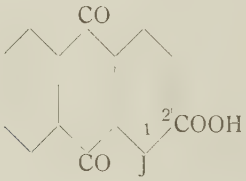
Gefunden: I. Br = 23,38%
II. Br = 23,29%

Berechnet für: $C_{15}H_8O_4NBr = 346$
$Br = 23{,}12\,\%$.

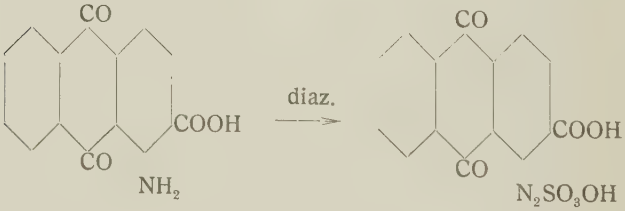
Es liegt also ein Monobromderivat vor, welches nach den Substitutionsregeln das Brom in Para-Stellung zur Amidogruppe enthalten muss. Die Reaktion war also nach folgendem Schema verlaufen:

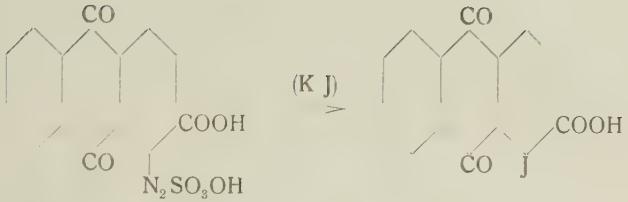


1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure.



Die Umwandlung der Amidocarbonsäure in die 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure verläuft nach folgendem Schema:





10 gr 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure wurden kalt mit konz. H_2SO_4 behandelt, bis alles in Lösung gegangen war. Damit nicht ein zu grosser Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden war, verdünnte ich die Lösung unter Kühlung mit Wasser, bis ein kleiner Teil der Amidoanthrachinoncarbonsäure ausgefallen war. Diese wurde wieder mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in Lösung gegeben. Hierauf gab ich sukzessive die berechnete Menge $NaNO_2$ + 20% Ueberschuss hinzu und diazotierte unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln. Dabei ist nicht die ganze Nitritmenge verbraucht worden.

Die Lösung wurde dann langsam in Eiswasser gegossen, um das in Wasser lösliche Diazoniumsalz von unveränderter Amidoanthrachinoncarbonsäure zu trennen. Das Diazoniumsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur und auch gegen warmes Wasser ziemlich beständig. Dasselbe wurde dem unlöslichen Rest abgesaugt und dieser noch mit 60—70 grädigem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat habe ich in eine Lösung des 10—15 fachen der berechneten Menge Kaliumjodid hineinfliessen lassen, wobei die Jodanthrachinoncarbonsäure als dunkle voluminöse Masse, die bei längerem Stehen heller wird, ausfällt. Nach 6—10 stündigem Stehen wurde zum Sieden erhitzt, durch Zugabe von etwas Natriumbisulfit das überschüssige Jod vollständig entfernt.

Aus 10 gr angewandter Amidoanthrachinoncarbonsäure wurden 11,7 gr rohe Jodanthrachinoncarbonsäure erhalten, was einer Ausbeute von 82 % der Theorie entspricht.

Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	unlöslich	unlöslich	
Aethylalkohol	schwer löslich	zieml. l. lösl.	
Azeton	„ „	„ „ „	
Chloroform	unlöslich	schwer löslich	
Ligroin	„	unlöslich	
Benzol	„	„	
Eisessig	schwer löslich	leicht löslich	kristallisiert
Xylol	„ „	„ „	„
Nitrobenzol	„ „	„ „	Farbe tiefrot
Anilin	„ „	„ „	„ „
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	schwer löslich	leicht löslich	Farbe braunrot
Ammoniak	löslich	„ „	Farbe hellrot
NaOH	„	„ „	„ „
Na_2CO_3	„	„ „	„ „

Aus Xylol oder Eisessig umkristallisiert, erscheint die Jodanthrachinoncarbonsäure in gelben länglichen Kriställchen. Bei 261° sintert sie zusammen und schmilzt scharf bei 265 – 266°. Sie färbt ungebeizte Baumwolle aus dunkelbraunem Hydrosulfitküpe schmutzigbraun.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Rohproduktes ergab folgenden Wert:

I. 0,1589 gr Substanz; 0,0991 gr AgJ

Gefunden: J = 33,73 %

Berechnet für: $C_{15}H_7O_4J$ = 377

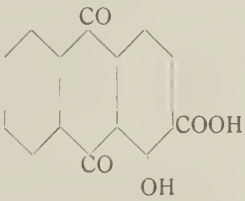
J = 33,42 %.

Aus Xylol einmal umkristallisiert bei 130° zur Konstanz getrocknet:

II. 0,1462 gr Substanz; 0,0901 gr AgJ
Gefunden: J = 33,31%
Berechnet für: $C_{15}H_7O_4J$ = 377
J = 33,42%.

Das Jodatom ist im Molekül sehr schwach gebunden und tritt z. B. mit Ammoniakderivaten schon beim Erhitzen auf mässige Temperatur in Reaktion, was spätere Kondensationsprodukte zeigen werden.

1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure.



1 gr 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure wurde in der schon bekannten Weise diazotiert und das lösliche Diazoniumsalz längere Zeit mit Wasser gekocht. Die zuerst gelbe und klare Lösung des Diazoniumsalzes wurde durch Kochen trübe und beim Eindampfen und nach dem Erkalten schied sich die 1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure als gelber Körper aus. Diese Säure kristallisiert aus 30%-iger Essigsäure in rotgelben länglichen Kriställchen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich und kristallisiert deshalb auch schwer.

Aus 30%-iger Essigsäure umkristallisiert bei 110° getrocknet, lieferte sie folgende Analysenwerte.

I. 0,1547 gr Substanz; 0,3801 gr CO_2; 0,04 gr H_2O
II. 0,1273 gr „ ; 0,3126 gr CO_2; 0,036 gr H_2O

Gefunden I. C = 67,02 %; H = 2,89 %
II. C = 66,98 %; H = 3,1 %

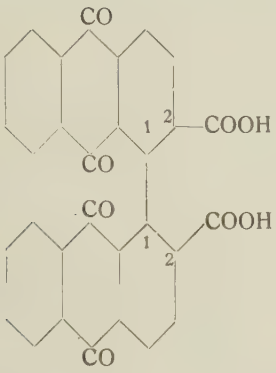
Berechnet für $C_{15}H_8O_5$ = 268
C = 67,16 %
H = 2,97 %

Es ist an anderer Stelle darauf hingewiesen, dass die Analysen nach dem gewöhnlichen Verfahren ausgeführt wurden, aber nur unter Verwendung des Dennstedt'schen Platinsternes gute Werte ergaben.

Löslichkeitsverhältnisse der 1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	schwer löslich	mittel löslich	
Methylalkohol	„ „	„ „	
Aethylalkohol	„ „	„ „	
Azeton	mässig löslich	mässig löslich	
Chloroform	schwer löslich	leicht löslich	
Benzol	„ „	„ „	
Ligroin	unlöslich	unlöslich	
Xylol	zieml. l. lösl.	leicht löslich	
Eisessig	„	löslich	
Nitrobenzol	„	leicht löslich	Farbe dunkelrot-gelb mit Stich ins schwarze
Anilin	„	löslich	
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	zieml. l. lösl.	löslich	Farbe dunkelrot-gelb mit Stich ins schwarze
NaOH	ziemlich lösl.	„	Farbe dunkelrot
NH_3	„ „	„	„ „
Na_2CO_3	„ „	„	„ „

1-1'-Dianthrachinonyl-2-2'-Dicarbonsäure.



Diese Säure, welche vor einigen Jahren von *Scholl* und *Mansfeld* (B. 40. 1699 (1907) durch Oxydation von 2-2'-Dimethyl-1-1'-Dianthrachinonyl dargestellt und beschrieben worden ist, bildet sich, wie ich feststellen konnte, stets als Nebenprodukt beim Versuche zur Darstellung von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure aus 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure nach der Sandmeyer'schen Reaktion. Weder sie noch die Chlorcarbonsäure vermochte ich aber hierbei in reiner Form zu gewinnen. Sehr leicht und mit guten Ausbeuten gewinnt man sie nach folgendem Verfahren: Durch Erhitzen von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Kupferpulver, ein Verfahren, das sich dem oben erwähnten von *Scholl* und *Mansfeld* weit überlegen gezeigt hat.

2 gr aus Xylol einmal umkristallisierte 1Jodanthrachinon-2-carbonsäure wurden mit 5 gr Kupferpulver im Mörser innig zerrieben. Das Reaktionsgemisch wurde dann in einem weiten Reagenzglase bis zum Schmelzpunkt der Jodanthrachinoncarbonsäure auf

265° längere Zeit erhitzt und gleichzeitig in das Reagenzglas ein lebhafter Strom von Kohlensäure hineingeleitet. Sobald der Jodkörper geschmolzen ist, tritt die Reaktion ein, wobei sich an den Glaswandungen ein hellgelbes Sublimat abscheidet, welches aus Anthrachinon besteht. Das Gemisch wurde dann noch 15 -20 Minuten auf der oben angegebenen Temperatur gehalten, die erkaltete Schmelze pulverisiert und mit wenig Benzol längere Zeit stehen gelassen. Das Benzol löst in der Kälte das bei der Reaktion gebildete Anthrachinon und etwaige andere Verunreinigungen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure konnte dann das überschüssige Kupferpulver entfernt werden. Der in Salpetersäure ungelöste Teil besteht aus 1-1'-Diantrachinonyl-2-2'-Dicarbonsäure.

Aus Xylol einmal umkristallisiert, lieferte sie folgende Analysenwerte

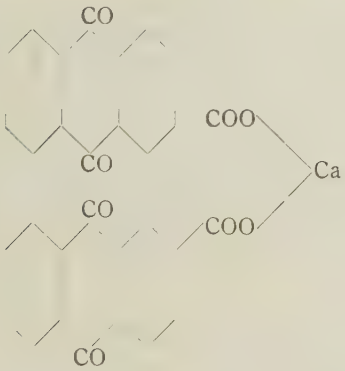
I. 0,1261 gr Substanz: 0,331 gr CO_2; 0,0311 gr H_2O
II. 0,1347 gr „ : 0,3524 gr CO_2; 0,0399 gr H_2O

I. Gefunden C = 71,59%
H = 2,78%
II. C = 71,33%
H = 3,3 %

Berechnet für $C_{30}H_{14}O_8$ = 502
C = 71,71%
H = 2,78%

Der Schmelzpunkt lag bei 330—333°. Dieser Schmelzpunkt stimmt innerhalb der Fehlgrenze recht gut überein mit dem früher von *Scholl* B. 40. 1699 (1907) angegebenen von 334—337°. Der Schmelzpunkt der Anthrachinoncarbonsäure liegt, was zum Vergleiche angeführt sei bei 290—292°. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

Calziumsalz der 1-1'- Dianthrachinonyl-2-2'-Dicarbonsäure.



Die 1-1'- Dianthrachinonyl-2-2'- Dicarbonsäure wurde durch Kochen mit Ammoniak in das lösliche Ammoniumsalz übergeführt. Das überschüssige Ammoniak wurde abgedampt und nun mit $CaCl_2$-lösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das Calziumsalz bei 120° getrocknet ergab folgenden Analysenwert: 0,1422 gr Substanz; 0,0157 CaO

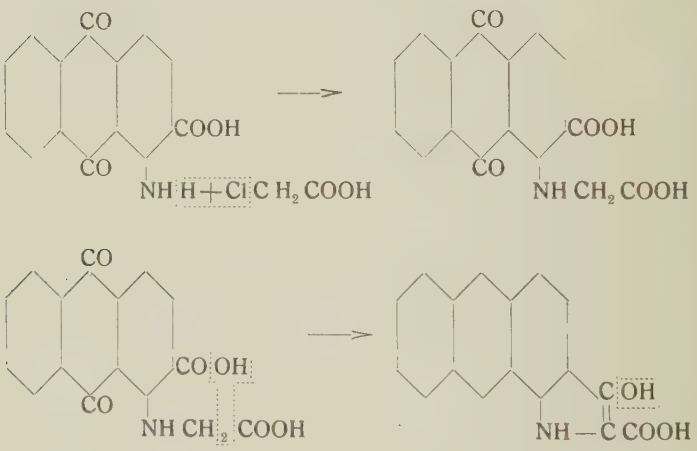
Gefunden Ca = 7,88 %

Berechnet für $C_{30}H_{12}O_8Ca$ = 530

Ca = 7,4 %.

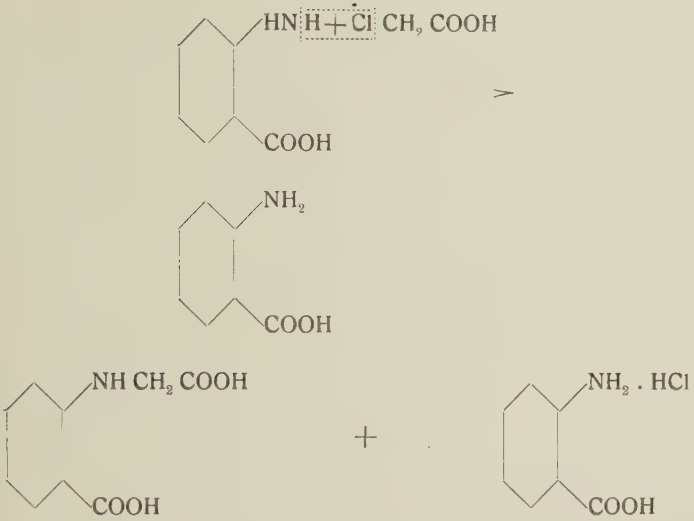
Versuche zur Darstellung der Anthrachinon-glycocollcarbonsäure und Anthrachinonindoxylsäure.

1. Durch Einwirkung von Amidoanthrachinoncarbonsäure auf Monochloressigsäure wollte ich nach folgender Gleichung zu der Anthrachinonindoxylsäure gelangen:

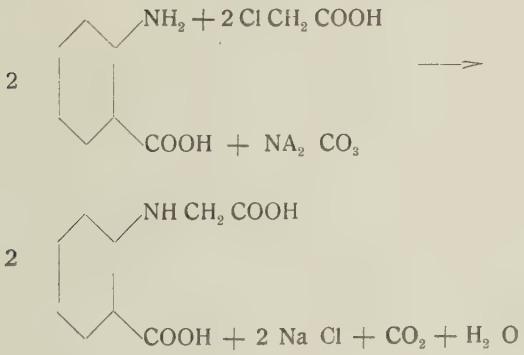


J. Mauthner und *Suida* (Monatshefte für Chemie, Bd. IX. p. 727) haben Versuche über die Herstellung von Glycocollderivaten angestellt und sind zu Resultaten gelangt, die sich verallgemeinern lassen.

Während bei der gewöhnlichen Art der Herstellung von Glycocollderivaten auf 1 Molekül Halogenessigsäure je 2 Moleküle der entsprechenden Base zur Einwirkung gebracht werden,



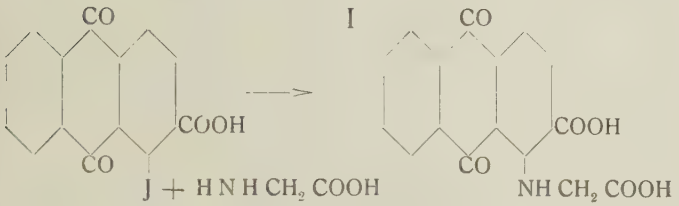
wovon das eine Mol zur Bindung der bei der Reaktion austretenden Halogenwasserstoffsäure verbraucht wird, versuchten obige Verfasser eine Ersparnis an Material dadurch zu bewerkstelligen, dass dies eine Mol der Base durch eine äquivalente Menge eines Carbonates ersetzt wurde.



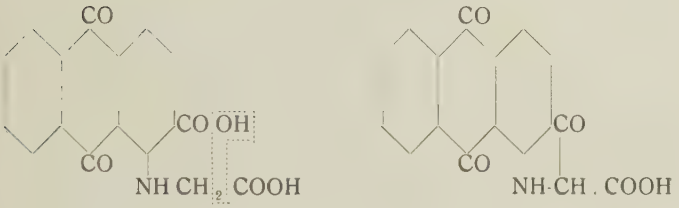
Bei der Kondensation der Amidoanthrachinoncarbonsäure mit Monochloressigsäure erzielte ich leider mit dieser Regel nicht den gewünschten Erfolg, offenbar, da die Amidoanthrachinoncarbonsäure viel schwächere basische Eigenschaften besitzt als die Anthranilsäure. Die Befürchtung, dass die Reaktion sehr langsam und nicht vollständig vor sich gehen werde, hat sich bestätigt. Ebenso haben Kondensationen von 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäureäthylester mit Monochloressigsäureaethylester keine brauchbaren Resultate ergeben. Es bildet sich stets ein Gemisch von unveränderter Amidoanthrachinoncarbonsäure, bezw. deren Ester und dem Kondensationsprodukte, das sich nicht trennen liess. Da aus einigen Analysen hervorzugehen schien, dass beim Siedepunkt der Chloressigsäure neben unverändertem Ausgangsmaterial und dem Derivat der Glycocollamidosäure $NHCH_2COOH$ durch Eintritt zweier Essigsäurereste auch das Derivat der Diglycolamidsäure $N(CH_2COOH)_2$ entstand, habe ich auch versucht, die Kondensation von Amidocarbonsäure mit Monochloressigsäure im Bombenrohr unter Druck vor sich gehen zu lassen, nachdem die Amidogruppe durch Acetylieren geschützt worden war. Alle diese Versuche führten nicht zum Ziel. Ich liess dieselben daher zunächst fallen, um mich einer anderen Methode zuzuwenden.

Wie schon erwähnt, ist das Jodatom in der 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure lose gebunden und tritt sehr leicht mit andern Körpern in Reaktion. Durch Einwirkung von Jodanthrachinoncarbonsäure auf Glycocoll hoffte ich also über die Anthrachinonglycincarbonsäure zur Anthrachinonindoxylsäure zu gelangen.

2. Einwirkung von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure auf Amidoessigsäure.



Anthrachinonglycincarbonsäure



Anthrachinonindoxylsäure

Die Untersuchung hat ergeben, das die Reaktion nicht für sich realisierbar ist, sondern gleich unter Wasserabspaltung und Ringschliessung weiterläuft. Die Anthrachinonglycincarbonsäure konnte nicht isoliert werden.

0,5 gr 1-(Mol)-1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure, aus Xylol einmal umkristallisiert, werden mit 3 gr (5 Mol) Glycocoll, 5,6 gr (4 Mol) $Na_2CO_3H_2O$ frei + 50 ccm H_2O am Rückflusskühler im Oelbade 6—8 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen scheidet sich ein Teil des gebildeten Natriumsalzes aus. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Natriumsalz der Anthrachinonindoxylsäure abgenutscht und mit wenig Wasser kalt ausgewaschen, da es in viel Wasser löslich ist.

Das Filtrat, mit Salzsäure angesäuert, liefert freie Anthrachinonindoxylsäure. Da dieser Niederschlag sehr voluminös und daher schlecht auswaschbar ist, wurde abgenutscht, bei 130° C getrocknet, zerrieben und dann ausgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 258 und 261°.

Löslichkeitsverhältnisse der Anthrachinonindoxylsäure.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	unlöslich	unlöslich	
Aethylalkohol	„	schwach lösl.	krist. nicht
Lösungsmittel	kalt	heiss	
Methylalkohol	unlöslich	schwach lösl.	„ „
Azeton	„	unlöslich	
Chloroform	„	schwach lösl.	„ „
Ligroin	„	unlöslich	
Xylol	mittel	leicht lösl.	kommt kristallinisch heraus
Eisessig	mittel	leicht	kristallisiert heraus
Benzol	schwach	schwach	
Nitrobenzol	mittel	leicht lösl.	dunkelbraungelb
Anilin	„	„	dunkelrotgelb
H_2SO_4 verd.	unlösl.	unlösl.	
H_2SO_4 konz.	mittel	leicht lösl.	dunkelgelb
NaOH	„	„	dunkelrot
NH_3	„	„	„
Na_2CO_3	„	„	„

Xylol ist dem Eisessig als Lösungsmittel vorzuziehen, da die Verluste mit dem ersteren nicht so gross sind. Die Säure färbt ungebeizte Baumwolle aus Hydrosulfitküpe braun an. Aus Eisessig oder Xylol kri-

stallisiert dieselbe in länglichen braungelben Nädelchen und liefert bei 140° zur Gewichtskonstanz getrocknet folgende Analysenwerte:

I. 0,1242 gr Substanz; 0,3028 gr CO_2; 0,0348 gr H_2O
II. 0,1159 gr „ 0,2825 gr CO_2; 0,0312 gr H_2O

Gefunden I C = 66,49%
H = 3,13%
II C = 66,47%
H = 3,01%

Berechnet auf: $C_{17}H_9O_5N$ = 307
C = 66,45%
H = 2,93%

Bei den Verbrennungen ist mir am Anfang aufgefallen, dass ich von dem gleichen Produkt fast nie übereinstimmende Resultate erhalten konnte. Beim schnelleren Verbrennen fand ich den Kohlenstoffgehalt bis zu 1—2% höher als wenn ich langsam verbrannte, aber es wurden nie annähernd die theoretischen Werte erzielt. Die Ursache lag, wie ich später fand, darin, dass die Substanz zum grössten Teil in das Kupferoxyd hineinsublimiert, diese durchdrang und reduzierte, derart, dass beträchtliche Mengen Kohlenstoff im reduzierten Kupfer abgelagert blieben, die auch bei stundenlanger Sauerstoffzufuhr bei höherer Temperatur nicht verbrennen wollten. Um diese Sublimation zu verhindern, wurde zwischen Schiffchen und Kupferoxyd ein Dennstedt'scher Platinstern eingeführt und dieser bis zur Dunkelrotglut erhitzt. Durch die katalytische Wirkung des Platins verbrennen die Gase vollständig und eine Sublimation ins Kupferoxyd ist ausgeschlossen. Alle diese Verbrennungen wurden im Dennstedtofen mit doppelter Sauerstoffzufuhr ausgeführt und es wurden

sehr gute konstante Werte erzielt. Zudem ist der Apparat sehr handlich und eine Verbrennung dauert höchstens 40 Minuten. Leider haben die Stickstoffbestimmungen von diesem Körper keine annehmbaren Resultate gegeben. Ich habe immer zu wenig Stickstoff erhalten. Wahrscheinlich sublimiert die Substanz auch hier in das Kupferoxyd und lagert dort unverbrennlichen Kohlenstoff ab. Aehnliche Beispiele sind bekannt. Dies geschieht meist bei hochmolekularen Körpern wie z. B. bei Indanthren und Flavanthren. Um dem Uebelstande abzuhelfen, bin ich wie folgt verfahren:

1 gr $KClO_3$ wird im Porzellanschiffchen in das vordere Ende des seitlichen Magnesit oder Bicarbonatrohres gebracht. Sobald die Stickstoffentwicklung nach dem gewöhnlichen Verfahren beendet ist, wird, stets bei starker Glut des Hauptrohres die Flamme unter dem $KClO_3$ entzündet, die Kohlensäureentwicklung abgestellt und die Sauerstoffentwicklung so lange fortgesetzt, bis sich ein Ueberschuss des Gases an der beginnenden Schwärzung der Kupferspirale zu erkennen gibt. Der Stickstoffrest wird dann durch Neubeleben des Kohlensäurestromes in das Azotometer hineingetrieben, aber langsam, damit der überschüssige Sauerstoff von der Kupferspirale absorbiert werden kann. Zur Vorsicht kann man den etwa vorhandenen Sauerstoff im Azotometer mit alkalischem Pyrogallol entfernen. Diese Stickstoffbestimmungen mit Nachspülen von Sauerstoff haben zwar nicht zu dem gewünschten Stickstoffgehalt geführt; immerhin habe ich eine Stickstoffzunahme von $^1/_2$—1% wahrnehmen können.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl, wobei der Stickstoff der Verbindung in Ammoniak übergeführt und das gebildete Ammoniak zurücktitriert wird, haben

ebenfalls zu keinen besseren Resultaten geführt. Ich habe daher diese Stickstoffbestimmungen nicht mehr weiter verfolgt in der Hoffnung, dass die weiteren Abbauprodukte, z. B. das durch Kohlensäureabspaltung entstehende Antrachinonindoxyl, brauchbarere Analysen geben werden.

Natriumsalz der Anthrachinonindoxylsäure

wurde erhalten durch Kochen der Jodanthrachinondoxylsäure mit Amidoessigsäure in Sodalösung. Nach Beendigung der Reaktion lässt man das Gemisch erkalten und das schwerer lösliche Natriumsalz fällt als voluminöse Masse aus. Letztere kristallisiert aus Wasser in hellgelben Kristallen. Bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab die Analyse der Substanz folgende Werte:

I 0,1271 gr Substanz; 0,0273 gr Na_2SO_4
II 0,1306 gr „ 0,0280 gr Na_2SO_4

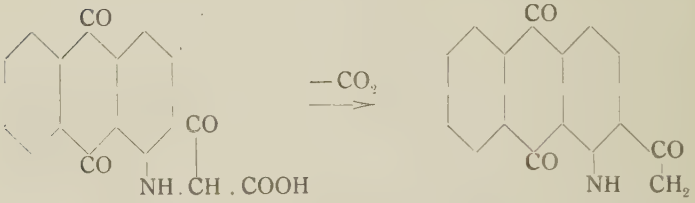
Gef: I Na = 6,9 %
II Na = 6,9 %

Berechnet auf $C_{17}H_8O_5N$ Na = 329
Na = 6,9 %

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird das Natriumsalz in die freie Säure umgesetzt, die so erhalten viel reiner ist als die Anthrachinonindoxylsäure, die oben durch Ansäuern der Sodalösung gefällt wurde. Es ist daher vorteilhaft, bei der Reaktion möglichst viel Natriumsalz sich bilden zu lassen.

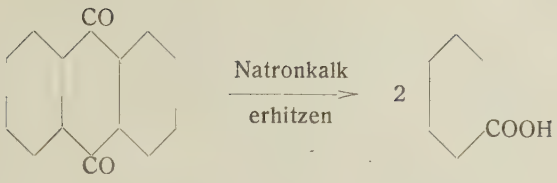
Versuche zur Kohlensäureabspaltung aus Anthrachinonindoxylsäure.

Geplant war die Durchführung folgender Reaktion:



2 gr Anthrachinonindoxylsäure wurden mit der zehnfachen Menge an Natronkalk im Mörser innig zerrieben und dieses Gemenge in einem weiten Reagenzglase in einem geschmolzenen Gemisch aus Kalium- und Natriumnitrat auf 290° erhitzt. Die Substanz schmilzt zusammen und es entwickeln sich stechende Gase. Zugleich setzt sich ein Sublimat an den Wandungen des Glases fest. Nach halbstündigem Erhitzen behandelte ich das Gemenge mit verdünnter Salzsäure, um den Natronkalk von dem Reaktionsprodukt zu entfernen. Der Natronkalk geht in Lösung. Durch Lösen in Eisessig konnte das Produkt von unlöslichen Verunreinigungen befreit werden. Die Ausbeute war sehr gering, 8—10% der Theorie, was wohl daher rührte, dass die Kohlensäureabspaltung bei einer ziemlich hohen Temperatur 290° durchgeführt wurde.

Erhitzt man z. B. Anthrachinon mit Natronkalk auf höhere Temperatur, so zersetzt es sich in 2 Mol Ben-



zoësäure. Geht man bei der Kohlensäureabspaltung mit der Temperatur noch höher z. B. auf 360° C, so ist die Ausbeute noch geringer. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist in Natronlauge, Soda und Ammoniak unlöslich, kristallisiert aber aus Eisessig in rötlichgelben länglichen Kristallen. Bei 140° zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab die Substanz folgende Analysenwerte:

0,1267 gr Substanz; 0,3358 gr CO_2; 0,0393 gr H_2O

Gefunden C = 72,27%; H = 3,48.

Berechnet auf $C_{16}H_9O_3N$

C = 73,00%

H = 3,42%

Da mir nur sehr kleine Mengen dieser Verbindung zur Verfügung standen, ist es nötig, die erhaltenen Resultate durch spätere Versuche zu kontrollieren. Anthrachinonindoxyl färbt aus alkalischer dunkelrotbrauner Hydrosulfitküpe Baumwolle schwach schmutzigbraun. Seine sonstigen Eigenschaften habe ich leider aus Mangel an Substanz nicht studieren können. Gegen Oxydationsmittel, namentlich alkalische, scheint es, wie mir mehrere Reagenzrohrversuche zeigten, merkwürdiger Weise recht beständig zu sein. Es ist mir vor allem bisher noch nicht gelungen, zu dem gewünschten Anthrachinonindigo zu gelangen.

Einwirkung von Amidoanthrachinon-2-carbonsäure auf Monochloressigsäure.

Nachdem ich die Eigenschaften der Anthrachinonindoxylsäure kennen gelernt, habe ich die Versuche zur Darstellung der Säure durch Kondensation der 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure mit Monochloressigsäure von neuem aufgenommen. Es wurden die gleichen Versuchsbedingungen wie früher eingehalten. 3 gr (1 Mol) 1-Amidoanthrachinoncarbonsäure, 2,13 gr (2 Mol) Monochloressigsäure, 3,5 gr (3 Mol) wasserfreies Soda wurden in 50—60 ccm Wasser gelöst, am Rückflusskühler 12 Stunden lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein kleiner Teil des Natriumsalzes aus, welcher aber nicht abfiltriert wurde. Das mit Salzsäure gefällte Kondensationsprodukt wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Die so erhaltene Anthrachinonindoxylsäure ist aber noch stark verunreinigt mit unveränderter Amidoanthrachinoncarbonsäure und anderen Produkten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 75%. Erst durch mehrmaliges, mit grossen Verlusten verbundenen Umkristallisieren sind annehmbare Resultate erzielt worden. Nach sechsmaligem Umkristallisieren gab die Substanz folgende Analysenwerte:

0,1041 gr Substanz; 0,2542 gr CO_2; 0,0302 gr H_2O

Gefunden C = 66,31%
H = 3,24%

Berechnet für $C_{17}H_9O_5N$ = 307
C = 66,4%
H = 2,9%

Diese Darstellung der Anthrachinonindoxylsäure bedingt aber eine sehr reine 1-Amidoanthrachinon-2-

carbonsäure. Schon aus diesem Grunde ist die Darstellung derselben durch Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Glycocoll unbedingt vorzuziehen. Denn zur Darstellung der Jodsäure genügt schon Amidoanthrachinoncarbonsäure, die nur einmal umkristallisiert wurde und die Jodanthrachinoncarbonsäure ist leicht und ohne grosse Verluste rein zu bekommen.

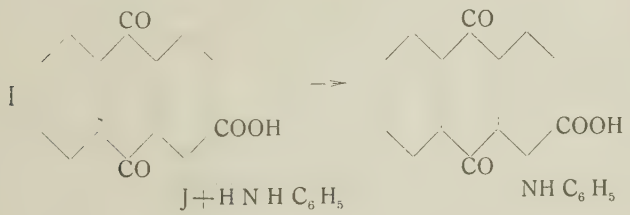
Nachdem ich aus den vorstehenden Versuchen ersehen hatte, wie leicht das Jod in der 1-Anthrachinon-2-carbonsäure durch Reste substituierter Ammoniake zersetzt werden kann, habe ich analoge Reaktionen wie mit Glycocoll auch mit Anilin und Para-Toluidin und schliesslich auch mit 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure selbst ausgeführt.

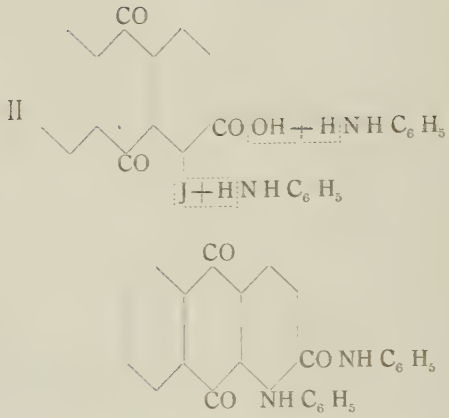
Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Anilin.

Bei dieser Kondensation kommen zwei Möglichkeiten in Betracht.

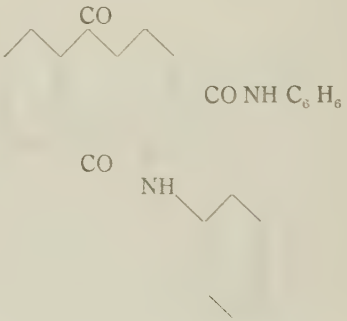
I. Der Anilinrest tritt unter Jodwasserstoffsäureabspaltung an die Stelle des Jodatoms.

II. Es treten zwei Anilinreste ein. Der eine tritt wieder an die Stelle des Jods, der andere geht unter Wasseraustritt in die Carboxylgruppe.





Zu meinen Versuchen habe ich immer einen grossen Ueberschuss Anilin angewandt, so dass der Körper II entstand.



3 gr Jodanthrachinon-2-carbonsäure wurden in der zehnfachen Menge Anilin gelöst und das Gemisch 10 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten erstarrte Gemisch behandelte ich mit Salzsäure, um das überschüssige Anilin von dem Kondensationsprodukte zu trennen. Der Körper erschien als amorphe schwarze Masse und die Ausbeute

betrug 80% der Theorie. Das erhaltene Produkt war ohne weiteres rein und ergab, bei 110° getrocknet voll die Analysenwerte.

0,133 gr Substanz; 0,3802 gr CO_2; 0,0587 gr H_2O

Gefunden C = 77,96%
H = 4,94%

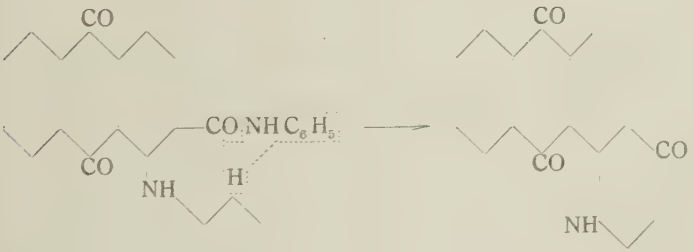
Berechnet für $C_{27}H_{18}O_3N_2$ = 418
C = 77,51%
H = 4,3 %

0,1764 gr Substanz; 11,2 ccm N (22° und 731 mm)

Gefunden N = 6,9 %

Berechnet für $C_{27}H_{18}O_3N_2$ = 418
N = 6,7 %

Aus der Analyse geht also zweifellos hervor, dass ein 1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäureanilid entstanden war. Bei dem Versuche, dieses durch alkoholisches Kali zur Anilidocarbonsäure zu verseifen, erhielt ich zu meiner Ueberraschung statt dieser infolge einer sich gleich anschliessenden Reaktion das durch Orthokondensation unter Wasserabspaltung daraus entstandene angulare Phtaloylacridon.



2 gr Anilidoanthrachinoncarbonsäureanilid wurden mit der 10—15fachen, 20—25%-igen aethylakoholischen Kali am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang zum Sieden gekocht. Mit verdünnter Salzsäure wurde das Kondensationsprodukt ausgefällt, abfiltriert und gut ausgewaschen. Ein geeignetes Kristallisationsmittel habe ich nicht finden können, da der Körper sehr leicht löslich ist und daher schlecht auskristallisiert. Aus verdünntem Eisessig scheidet er sich aus, aber unter grossen Verlusten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 179—181° unter dem Mikroskop zeigten sich drusenförmige dunkelbraunrote Kriställchen.

Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	schwer lösl.	mässig lösl.	mit roter Farbe
Methylalkohol	„ „	leicht löslich	„ „ „
Aethylalkohol	„ „	„ „	„ „ „
Chloroform	„ „	„ „	
Ligroin	unlöslich	unlöslich	
Xylol	mässig lösl.	leicht löslich	
Eisessig 30%-ig	„ „	„ „	
Nitrobenzol	„ „	„ „	
Anilin	„ „	„ „	
$NaOH, NH_3, Na_2, CO_3$	schwer lösl.	schwer lösl.	

Bei 120° zur Konstanz getrocknet, ergab er folgende Analysenwerte:

0,0934 gr Substanz; 0,2656 gr CO_2; 0,0321 gr H_2O

Gefunden I. C = 77,58%
H = 3,86%

II. C = 77,63%
H = 3,68%

Berechnet für $C_{21}H_{11}O_3N$ = 325
C = 77,52%
H = 3, 4%

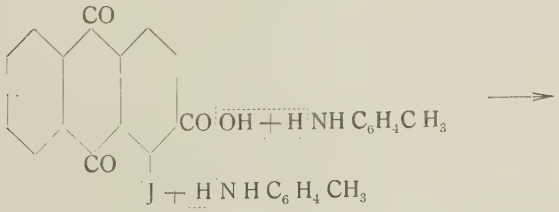
0,1092 gr Substanz; 4,4 ccm N (19° 736 mm)
Gefunden N = 4,46%

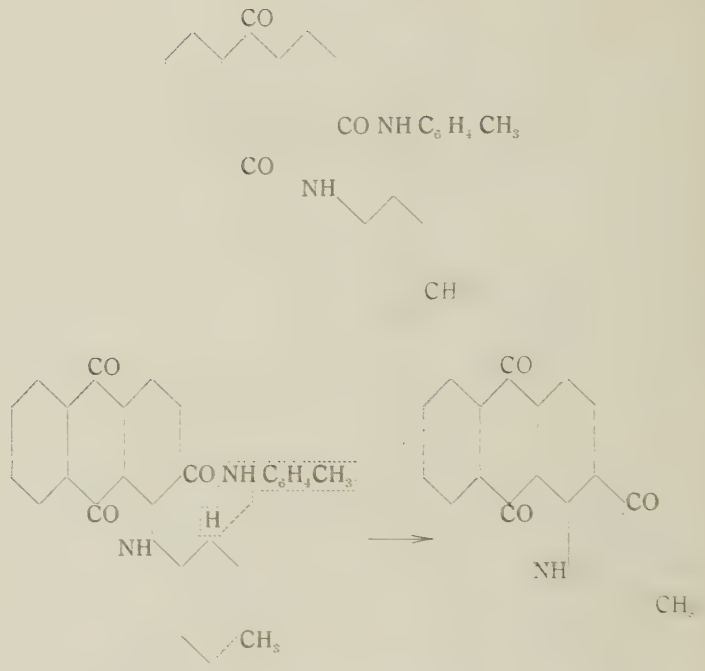
Berechnet für $C_{21}H_{11}O_3N$ = 325
N = 4,31%

Der Körper bildet mit alkalischer Hydrosulfitlösung ein fast unlösliches Küpensalz, so dass Baumwolle nicht angefärbt wird. Die gleichen Versuche wie mit Anilin habe ich mit dem p-Toluidin angestellt.

Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit p-Toluidin.

Die Reaktion verläuft ganz analog wie die eben besprochene nach dem Schema.





3 gr Jodanthrachinon-2-carbonsäure wurden wie eben beschrieben mit der 10—15fachen Menge p-Toluidin erhitzt. Das erhaltene schwarzbraune Kondensationsprodukt ergab nach der Reinigung folgende Analysenwerte:

0,1105 gr Substanz; 0,3176 gr CO_2; 0,0497 gr H_2O

Gefunden C = 78,41 %
H = 4,99 %

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_3N_2$ = 446
C = 78,03 %
H = 4,7 %

0,1439 gr Substanz; 8.6 ccm N (20° 738 mm)

Gefunden N = 6,6 %

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_3N_2$ = 446
N = 6,3 %

Das mit aethylalkoholischem Kali wie oben erhaltene Acridonderivat zeigt den Schmelzpunkt 162-164° und kristallisiert aus 30%-iger Essigsäure in dunkelrotbraunen Kriställchen. Folgende Analysenwerte wurden erhalten, nachdem die Substanz bei 110° zur Konstanz getrocknet wurde:

0,1037 gr Substanz; 0,2983 gr CO_2; 0,0418 gr H_2O

Gefunden C = 78,4 %
H = 4,5 %

Berechnet für $C_{22}H_{12}O_3N$ = 338

C = 78,2 %
H = 4,25%

0,1339 gr Substanz; 6 ccm N (19° 734 mm)

Gefunden N = 4,19%

Berechnet für $C_{22}H_{12}O_3N$ = 3,96%

(Siehe folgende Tabelle auf Seite 56.)

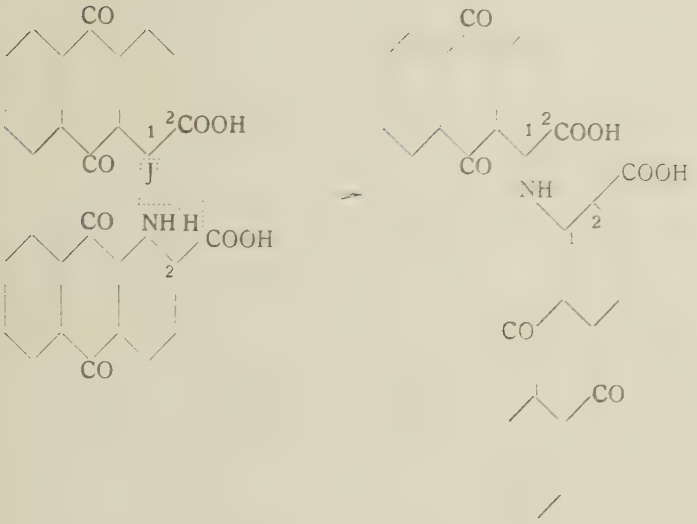
Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	mässig lösl.	leicht löslich	dunkelrot
Methylalkohol	„ „	„ „	„
Aethylalkohol	„ „	„ „	„
Azeton	„ „	„ „	„
Chloroform	„ „	„ „	„
Ligroin	unlöslich	unlöslich	
Benzol	mässig lösl.	mässig lösl.	
Xylol	leicht löslich	leicht löslich	kristallis. nicht
Essigsäure 30%	mässig lösl.	„ „	kristallisiert
Nitrobenzol	leicht löslich	„ „	Farbe dunkelrot-braun
Anilin	„ „	„ „	„
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	mässig lösl.	leicht löslich	Farbe dunkelrot-braun
$NaOH, NH_3, Na_2CO_3$	unlöslich	unlöslich	

Auch dieser Körper gibt mit alkalischer Hydrosulfitlösung ein unlösliches Küpensalz.

Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure. mit 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure.

3 gr Amidoanthrachinoncarbonsäure wurde mit 4,3 gr Jodanthrachinoncarbonsäure in Sodalösung auf dem Oelbade am Rückflusskühler 6—10 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ging nach folgendem Schema vor sich:



Die Reaktion verlief quantitativ und nach sechsstündigem Erhitzen konnte man kein Jod mehr nachweisen. Ein Teil des schwer löslichen Natriumsalzes schied sich beim Erkalten aus und wurde abfiltriert. Nach den Ansäuern wurde das entstandene Kondensationsprodukt abfiltriert, der voluminöse Niederschlag, der sich in diesem Zustande schlecht auswaschen lässt, roh gewaschen und bei 130° getrocknet. Hierauf zu Pulver zerrieben, liess sich die Dicarbonsäure gut reinigen. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie und der Schmelzpunkt war zwischen 258—260°. Aus Xylol umkristallisiert zeigten sich nadelförmige hochrote Kriställchen.

Löslichkeitsverhätnisse dieses Körpers.

Lösungsmittel	kalt	heiss	Bemerkungen
Aether	unlöslich	schwer lösl.	
Aethylalkohol	„	„ „	
Methylalkohol	schwer lösl.	„ „	
Azeton	„ „	„ „	
Chloroform	„ „	„ „	
Benzol	unlöslich	unlöslich	
Xylol	mittel lösl.	leicht lösl.	kristall. in hellroten Kriställch.
Eisessig	„ „	„ „	„ „
Nitrobenzol	„ „	„ „	
Anilin	„ „	„ „	
H_2SO_4 verd.	unlöslich	unlöslich	
H_2SO_4 konz.	mittel lösl.	löslich	Farbe dunkelbraunrot
NaOH	„ „	leicht lösl.	Farbe karminrot
NH_3	„ „	„ „	„ „
Na_2CO_3	„ „	„ „	„ „

Aus Xylol zweimal umkristallisiert und bei 150° zur Konstanz getrocknet, ergab die Substanz folgende Anlalysenwerte:

I. 0,1417 gr Substanz; 0,3594 gr CO_2; 0,04 gr H_2O
II. 0,1146 gr „ 0,2916 gr CO_2; 0,0323 gr H_2O

Gefunden II. C = 69,37%
H = 3,16%
T. C = 69,15%
H = 3,16%

Berechnet für $C_{30}H_{15}O_8N$ = 507
C = 69,58%
H = 2,66%

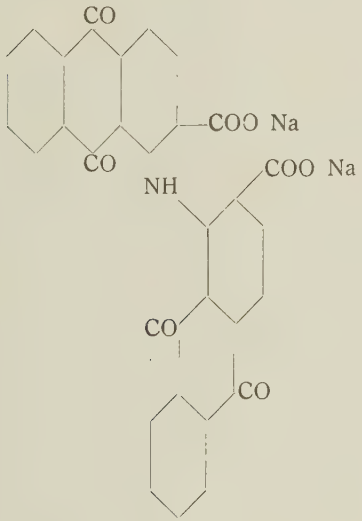
I. 0,1207 gr Substanz; 3,2 ccm N; (22° 743 mm)
II. 0,0747 gr „ 2 ccm N; (18° 732 mm)

Gefunden I. N = 2,7 %
II. N = 2,9 %

Berechnet für $C_{30}H_{15}O_8N$ = 507
N = 2,7 %

Mit alkalischem Hydrosulfit behandelt, entstand ein schwer lösliches Küpensalz, so dass Baumwolle nur schwach angefärbt wurde.

Natriumsalz dieses Körpers.



Das Natriumsalz, das sich, wie schon erwähnt, durch kochende Jodanthrachinoncarbonsäure mit Amidoanthrachinoncarbonsäure in Sodalösung gebildet und

sich ausgeschieden hatte, wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 110° zur Konstanz getrocknet und eine Natriumbestimmung ausgeführt,

I. 0,2196 gr Substanz; 0,0602 gr Na_2SO_4
II. 0,1871 gr „ 0,0507 gr „ „

Gefunden I. Na = 8,8 %
II. Na = 8,7 %

Berechnet für $C_{30}H_{13}O_8Na_2$ = 551
Na = 8,4 %

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung . . . . . 1—18

Experimenteller Teil . . . . . 19—60

Folgende Körper wurden hergestellt:

1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure 5
Calziumsalz dieses Körpers 24
Silbersalz dieses Körpers 25
Monoacetylprodukt dieser Säure 26
4-Brom-1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure . . . 27
1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure 30
1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure 33
1-1'-Dianthrachinonyl-2-2'-Dicarbonsäure 35
Calziumsalz dieses Körpers 37
Versuche zur Darstellung der Anthrachinonglycocollcarbonsäure und Anthrachinonindoxylsäure 38
Anthrachinonindoxylsäure 41
Natriumsalz dieses Körpers 45
Anthrachinonindoxyl 46
Einwirkung von Anthrachinoncarbonsäure auf Monochloressigsäure 48
Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Anilin 49
Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure auf Toluidin 53
Kondensation von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure auf 1-Amidoanthrachinon-2-carbonsäure . . . 56
Natriumsalz dieses Körpers 59

Curriculum vitae.

Geboren am 2. Februar 1883 in Olten, besuchte ich die dortigen städtischen Schulen und absolvierte im Herbst 1902 an der Kantonsschule in Solothurn die Maturitätsprüfung. Hierauf studierte ich am eidgen. Polytechnikum in Zürich, begab mich dann an die technische Hochschule in Karlsruhe, wo ich im Herbst 1907 den Grad eines Diplom-Ingenieurs der Chemie erwarb. Die vier folgenden Semester widmete ich der Doktorarbeit betitelt: Über 1-Amidoanthrachinon-2-Carbonsäure und einige Derivate derselben, welche unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Roland Scholl an der k. k. Universität in Graz ausgeführt wurde. Seit einem Jahre bin ich als Privatassistent des Herrn Dr. E. Noelting, Direktor der städtischen Chemieschule in Mülhausen beschäftigt.